

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Rec'd PCT/PTO 22 JUN 2004

10/500025

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 30 JAN 2003	
WIPO	EPO PDG 1

23. 01. 2003

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

(42)

Aktenzeichen: 101 63 887.6

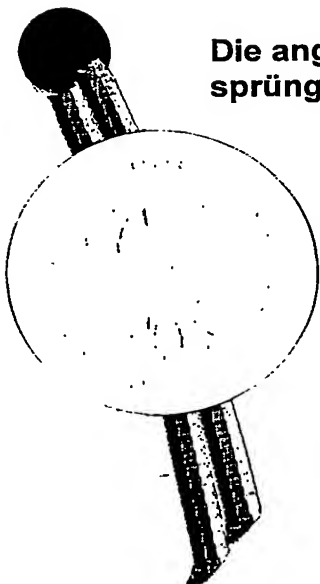
Anmeldetag: 22. Dezember 2001

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Wässrige Pflanzenschutzformulierungen

IPC: A 01 N 41/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.



München, den 16. Dezember 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Nietzsch

Beschreibung

5 Wässrige Pflanzenschutzformulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend wasserlösliche Pestizide, agrochemische Salze und Polymere auf Basis von Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und sogenannten Makromonomeren. Die Polymere verbessern die Kompatibilität und Wasserlöslichkeit der Pestizide und der agrochemischen Salze. Aussalzeffekte werden unterdrückt.

Pflanzenschutzformulierungen mit einem breiten Wirkungsspektrum, die Pestizide und Düngemittel in einer einzigen Formulierung enthalten, gewinnen zunehmend an Bedeutung. Die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Pestiziden und Düngemitteln bedingen häufig Inkompatibilitäten der Komponenten, was sich bei hohen Konzentrationen besonders stark bemerkbar macht. Solche Inkompatibilitäten bewirken Phasentrennungen, Kristallisations- und Sedimentationsprozesse. Außerdem bewirkt der hohe Elektrolytgehalt der Formulierungen einen starken Aussalzeffekt, was de facto die Löslichkeit der Komponenten herabsetzt. Bei der Herstellung hochkonzentrierter wässriger Pflanzenformulierungen sind jedoch die Löslichkeiten der Pestizide und der agrochemischen Salze mit der bestimmende Faktor. Erwünscht sind möglichst hochkonzentrierte Lösungen ohne organische Lösemittel, die auch nach langer Lagerzeit und großen Temperaturschwankungen keiner Phasentrennung, Kristallisation und Sedimentation unterliegen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass wässrige Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend wasserlösliche Pestizide, agrochemische Salze und Polymere auf Basis von Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und sogenannten Makromonomeren, eine hohe Löslichkeit der Pestizide und der agrochemischen Salze, sowie und eine ausgezeichnete Lagerstabilität zeigen. Die Polymere verbessern die Kompatibilität und Wasserlöslichkeit der Pestizide und

agrochemischen Salze und wirken als Lösungsvermittler. Aussalzeffekte werden unterdrückt bzw. minimiert. Bevorzugt handelt es sich bei den Formulierungen um konzentrierte Formulierungen, bevorzugt Soluble Liquids (SL) und Soluble Concentrates.

5

Gegenstand der Erfindung sind demnach wässrige Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend

- i) mindestens ein Polymer, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von
 - A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;
 - 10 B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend
 - i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,
 - ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cyclo-
15 aliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest darstellt, und
 - iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert, und
 - C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder
20 mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,
- ii) mindestens ein Pestizid und
- iii) mindestens ein agrochemisches Salz.

25 Bei den agrochemischen Salzen iii) handelt es sich nicht um Pestizide ii).

Bevorzugt enthalten die Makromonomeren B) einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkoxiden, bevorzugt Polyethylenoxiden und /oder Polypropylenoxiden, basiert.

30 Als Salze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) eignen sich bevorzugt die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- oder Tetraalkylammonium-Salze, wobei die Alkylsubstituenten der Ammoniumionen unabhängig voneinander (C₁-C₂₂)-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen

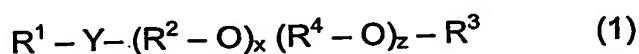
besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge in einem Bereich von C₂ bis C₁₀ variieren kann. Ebenfalls geeignet sind ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxyierungsgrad.

Als Salze besonders bevorzugt sind die Natrium- und Ammonium-Salze.

- 5 Der Neutralisationsgrad der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) beträgt bevorzugt 70 bis 100 Mol %.

Bevorzugt handelt es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS).

- 10 Bevorzugt handelt es sich bei den Makromonomeren B) um solche der Formel (1)



worin

- 15 R¹ für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl- (d.h. CH₂=CH-CO-), Methacryl- (d.h. CH₂=C(CH₃)-CO-), Senecioyl- oder Crotonylrest;
 R² und R⁴ unabhängig voneinander für (C₂-C₄)-Alkylen;
 x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, bevorzugt mit x+z größer oder gleich 1;
 Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und
 20 R³ für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest, steht.
- R¹ steht besonders bevorzugt für einen Acryl- oder Methacrylrest.
- 25 R² und R⁴ stehen besonders bevorzugt für einen C₂-oder C₃-Alkylen-Rest.
 x und z stehen besonders bevorzugt unabhängig voneinander für eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt mit x+z größer oder gleich 1. Insbesondere bevorzugt gilt
 $5 \leq x+z \leq 50$.
- 30 R³ steht besonders bevorzugt für einen aliphatischen (C₄-C₂₂)- Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt (C₁₀- C₂₂)- Alkyl- oder Alkenylrest;
 einen Phenylrest;
 einen (C₁-C₂₂)-Alkylphenylrest, bevorzugt (C₁-C₉)-Alkylphenylrest, besonders

- bevorzugt (C₁-C₄)-Alkylphenylrest, insbesondere bevorzugt sec-Butyl- oder n-Butyl-Alkylphenylrest;
 einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)phenylrest, bevorzugt Poly((C₁-C₉)alkyl)phenylrest, besonders bevorzugt Poly((C₁-C₄)alkyl)phenylrest, insbesondere bevorzugt
- 5 Poly((sec-Butyl)phenylrest, ganz besonders bevorzugt Tris(sec-Butyl)phenylrest oder Tris(n-Butyl)phenylrest; oder
- einen Polystyrylphenylrest [d.h. Poly(phenylethyl)phenylrest], besonders bevorzugt Tristyrylphenylrest [d.h. Tris(phenylethyl)phenylrest].
- Insbesondere bevorzugt als Reste R³ sind 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylreste
- 10 und 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylreste.

- Die Herstellung der Makromonomeren B) erfolgt bevorzugt durch Umsetzung reaktiver Derivate ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt der Methacryl- oder Acrylsäure, mit den entsprechenden Hydroxylgruppen-haltigen, gegebenenfalls
- 15 alkoxylierten, Alkyl- oder Arylresten. Auch die ringöffnende Addition an die jeweiligen Carbonsäureglycidylester ist möglich.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polymere noch weitere olefinisch ungesättigte Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltige Comonomere C).
- 20

- Bevorzugt als Comonomere C) sind olefinisch ungesättigte Säuren oder deren Salze, bevorzugt mit ein- und zweiwertigen Gegenionen, besonders bevorzugt Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure bzw.
- 25 Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure oder Seneciosäure bzw. deren Salze. Bevorzugte Gegenionen sind Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, NH₄⁺, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und Tetraalkylammonium-Ionen, worin die Substituenten der Amine unabhängig voneinander (C₁- C₂₂)-Alkylreste darstellen, die mit 0 bis 3 Hydroxyalkylgruppen
- 30 besetzt sein können, deren Alkylkettenlänge im Bereich C₂ bis C₁₀ variieren kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxyierungsgrad, sowie entsprechende Säureanhydride (auch gemischte) eingesetzt werden. Der Neutralisationsgrad der optionalen olefinisch ungesättigten Säuren C) kann 0 % bis 100 %, bevorzugt 70 und 100 Mol %

betragen.

Weiterhin geeignet als Comonomere C) sind Ester ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt Acryl- und Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure und Seneciosäure, mit aliphatischen, aromatischen oder cyclo-

5 aliphatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30.

Ebenfalls geeignete Comonomere C) sind offenkettige und cyclische N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer Ringgröße von 4 bis 9 Atomen, bevorzugt

N-Vinylformamid (NVF), N-Vinylmethylformamid, N-Vinyl-methylacetamid (VIMA), N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon (NVP), N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und

10 der Methacrylsäure, besonders bevorzugt Acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und

Methacrylamide, bevorzugt Hydroxymethylmethacrylamid,

Hydroxyethylmethacrylamid und Hydroxypropylmethacrylamid.

Ebenfalls geeignet sind Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-ethylester];

15 N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC) und [(2-Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (APTAC); 2-Vinylpyridin; 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Acrylnitril; Vinylchlorid; Vinylidenchlorid; Tetrafluorethylen;

20 Diallyldimethyldimethylammoniumchlorid (DADMAC); Stearylacrylat; Laurylmethacrylat; und/oder Tetrafluorethylen.

Auch geeignet sind Methylenbisacryl- und -methacrylamid; Ester ungesättigter

Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, z.B. Diacrylate oder Triacrylate wie Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und

25 Trimethylolpropantriacyrat; Allylverbindungen, z.B. Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

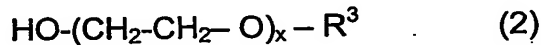
30 Besonders bevorzugt für die Verwendung sind Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der

Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (2)

5



worin x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

10

R^3 einen $(\text{C}_{10}-\text{C}_{22})$ -Alkylrest darstellen; und

C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat,

15

N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat, bevorzugt Methacrylsäure und/oder Methacrylamid.

Insbesondere geeignet als Makromonomere B) sind Ester gebildet aus Acryl- oder

20

Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der Gruppe

$(\text{C}_{10}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten (Genapol® C-080);

C_{11} -Oxoalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten (Genapol® UD-080);

$(\text{C}_{12}-\text{C}_{14})$ -Fettalkoholpolyglykolether mit 7 EO-Einheiten (Genapol® LA-070);

$(\text{C}_{12}-\text{C}_{14})$ -Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten (Genapol® LA-110);

25

$(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten (Genapol® T-080);

$(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykolether mit 15 EO-Einheiten (Genapol® T-150);

$(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykolether mit 11 EO-Einheiten (Genapol® T-110);

$(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykolether mit 20 EO-Einheiten (Genapol® T-200);

$(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten (Genapol® T-250);

30

$(\text{C}_{18}-\text{C}_{22})$ -Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten;

iso- $(\text{C}_{16}-\text{C}_{18})$ -Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten; und

C_{22} -Fettalkoholpolyglykolether mit 25 EO-Einheiten (Mergital® B 25)

Hierbei stehen die EO-Einheiten für Ethylenoxid-Einheiten. Bei den Genapol[®]-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant, bei Mergital[®] B25 um ein Produkt der Firma Cognis.

5 Ebenfalls besonders bevorzugt für die Verwendung sind Polymere, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

10 B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Acrylsäure oder Methacrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (3)

15
$$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{R}^3 \quad (3)$$

worin

x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und

20 R^3 einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-phenylrest oder Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest, einen Tris(styryl)-phenylrest, bevorzugt 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und

25 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus Acrylamid, -Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat, Methylmethacrylat, bevorzugt Methacrylsäure und/oder Methacrylamid.

30 Die Gewichtsanteile der Makromonomeren B) im Polymer kann zwischen 0,1 und 99,9 Gew.-% variieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere hoch hydrophob modifiziert, d.h. der trägt der Anteil an Makromonomeren B) beträgt 50,1 bis

99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 94 Gew.-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere niedrig hydrophob modifiziert, d.h. der Anteil an Makromonomeren B) beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%.

5

Die Monomerenverteilung des Monomere A), B) und C) in den Polymeren kann alternierend, statistisch, gradientenartig oder blockartig (auch multiblock) sein. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere beträgt bevorzugt 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 50 000 bis 1 500 000 g/mol.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere vernetzt, d.h. in das Polymer ist mindestens ein Vernetzer mit mindestens zwei Doppelbindungen einpolymerisiert.

15

Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacryl- und -methacrylamid; Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und Triacrylate, z.B. Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat und Trimethylolpropantriacyrat, Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

20

Die Polymere können durch radikalische Copolymerisation, z.B. Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Lösungspolymerisation oder Suspensionspolymerisation hergestellt.

25

Besonders geeignet sind Polymere die durch Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, hergestellt wurden.

Mit Hilfe der Fällungspolymerisation in tert.-Butanol lässt sich im Vergleich zu anderen Lösungsmittel eine spezifische Partikelgrößenverteilung der Polymere erreichen. Die Größenverteilung der Polymerpartikel kann z.B. durch Laserbeugung

30

oder Siebanalyse bestimmt werden. Repräsentativ für eine günstige Größenverteilung ist die folgende Korngrößenverteilung, wie sie durch Siebanalyse bestimmt wurde: 60,2 % kleiner 423 Mikrometer, 52,0 % kleiner 212 Mikrometer, 26,6 % kleiner 106 Mikrometer, 2,6 % kleiner 45 Mikrometer und 26,6 % größer 850 Mikrometer.

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen, wie z.B.

- 10 Azobisisobutyronitril, Azobisdimethylvalerionitril, sowie anorganische Peroxiverbindungen, wie z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln, wie z.B. Natriumhydrogensulfit und Eisen(II)-sulfat, oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure, wie z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder
- 15 Derivate dieser Säuren, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, enthalten.

Die Polymere sind gut wasserlöslich und thermostabil. Durch Wahl der Monomere mit ihren funktionellen Gruppen, der Monomerenverteilung und des Vernetzungs-

20 grades können die Aussalzeffekte der Salzkomponenten minimiert und die rheologischen Eigenschaften der Lösungen eingestellt werden.

- Der Polymeranteil der Formulierungen beträgt, bezogen auf die fertigen Formulierungen, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.01 bis 5
- 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0.01 bis 2.5 Gew.-%.

Der Wasseranteil der Formulierungen beträgt, bezogen auf die fertigen Formulierungen, bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%.

- 30 Insbesondere eignet sich die Erfindung für hochkonzentrierte Lösungen mit einem Wasseranteil von 5 bis 30 Gew.-%.

Als Pestizide eignen sich Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide und/oder Rodentizide.

Bevorzugt handelt es sich bei den Pestiziden um wasserlösliche Pestizide. Unter wasserlöslichen Pestiziden werden solche verstanden, die eine Wasserlöslichkeit,

5 bezogen auf die reine wässrige Lösung, von größer 800 g/l, bevorzugt größer 1000 g/l, besitzen.

Bevorzugt werden ionogene Pestizide verwendet, besonders bevorzugt Glyphosat, Sulphosat und Glufosinat, insbesondere bevorzugt Glyphosat in Form seines Mono(isopropylammoniumsalzes oder Mono(trimethylsulfonium)salzes.

10 Der Pestizidanteil der Formulierungen beträgt, bezogen auf die fertigen Formulierungen, bevorzugt 5 – 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%.

Bei den agrochemischen Salzen handelt es sich bevorzugt um anorganische

15 Düngemittel, bevorzugt Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Ammoniumsulfat, Nitrate, bevorzugt Ammoniumnitrat, und/oder Phosphate.

Der Anteil an agrochemischen Salzen beträgt, bezogen auf die fertigen Formulierungen, bevorzugt 5 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%.

20

Als Hilfsstoffe/Zusatzstoffe können die Formulierungen unter anderem oberflächenaktive Stoffe (Adjuvants), Schauminhibitoren, Verdicker,

Frostschutzmittel, Verdunstungshemmer, Konservierungsmittel, Antigelmittel und Neutralisationsmittel enthalten.

25

Der Anteil an oberflächenaktiven Stoffen beträgt, bezogen auf die fertigen Formulierungen, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%.

Als oberflächenaktive Stoffe eignen sich bevorzugt Anlagerungsprodukte von 2 bis

30 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8

bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Mono-, Di- und/oder

Trialkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an (C₈-C₁₈)-

Alkylamine; sekundäre Etheraminen und alkoxylierte sekundäre Etheraminderivate;

(C₁₂-C₁₈)-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol

- Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und Sorbitan-/Sorbitolmono- und diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder
- 5 gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat; Carbonsäureamide, z.B. Decancarbonsäure-dimethyl-amid; hochmolekulare Siliconverbindungen, z.B. Dimethylpolysiloxane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 10.000 bis 50.000 g/mol.
- 10 Weiterhin geeignet sind anionische Tenside, z.B. Alkali- und Ammoniumsalze von linearen oder verzweigten Alkyl(en)sulfaten mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, (C₁₂-C₁₈)-Alkylsulfonsäuren und (C₁₂-C₁₈)-Alkylarylsulfonsäuren; Bis(phenolsulfonsäure)ether und deren Alkali- oder Ammoniumsalze, Isethionate, bevorzugt Cocoylisethionat; Naphthalinsulfonsäure und/oder Sulphosuccinate.
- 15 Als Schauminhibitoren bevorzugt sind Fettsäurealkylesteralkoxylate; Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure; Paraffine; Wachse und Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Vorteilhaft sind auch Gemische verschiedener
- 20 Schauminhibitoren, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl und/oder oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden.
- Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl; Salze von
- 25 langkettigen Fettsäuren, bevorzugt in Mengen von bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, z.B. Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kalium-Salze der Behensäure; Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen; Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose;
- 30 höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren; Polyacrylate; Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Die Formulierungen sind bevorzugt eingestellt auf einen pH Wert im Bereich 2 bis 12, besonders bevorzugt 3 bis 8, insbesondere bevorzugt 6.5 bis 7.5.

5

Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass die Formulierungen frei sein können von organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Xylol oder (C₆-C₁₆)-Aromaten-Gemischen (z.B. ®Solvesso-Typen).

10 Bevorzugt handelt es sich bei den Formulierungen um Soluble Liquids (SL) oder Soluble Concentrates.

Durch den Einsatz der Polymere erhält der Anwender weitgehende Freiheit bei der Wahl seiner Komponenten. Die Formulierungen zeigen eine hohe Kompatibilität der
15 Komponenten untereinander (Pestizide, Salze, Adjuvants etc.), eine hohe Löslichkeit der Pestizide und agrochemischen Salze sowie eine ausgezeichnete Lagerstabilität. Die Polymere wirken als Lösungsvermittler. Aussalzeffekte werden unterdrückt bzw. minimiert.

20 Beispiel 1: Herstellung Polymer 1

In einem 1 L Quickfitkolben der mit Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitrohre für Stickstoff und Ammoniakgas sowie Rückflusskühler versehen war, wurden 500 g

Toluol vorgelegt. Des weiteren wurden 3,0 g 2-Acrylamido-2-methylpropan-
sulfonsäure (AMPS) vorgelegt und mit der äquivalenten Menge Ammoniak
25 neutralisiert. Anschließend wurden 60,0 g eines Esters, gebildet aus Acrylsäure und (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolether mit 7 Ethylenoxid-Einheiten (Genapol® LA-070) und 30,0 g Isopropanol hinzugefügt. Der Kolbeninhalt wurde unter Rühren mit Stickstoff inertisiert und mittels Heizbad auf 70°C erwärmt. Nach Erreichen der
Temperatur wurden 3,0 g AIBN als Initiator zugegeben und unter weiterem
30 Stickstoffspülen auf 80°C erhitzt. Die Mischung wurde 4 h bei angegebener Temperatur unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktionsführung wurde das Produkt in einen Rotationsverdampfer überführt und das Lösemittel durch Vakuumdestillation bei ca. 50°C entfernt.

Beispiel 2: Herstellung Polymer 2

Analoges Vorgehen wie Beispiel 1; des Weiteren wurden zur Vernetzung 1,0 g Trimethylolpropantriacylat (TMPTA) hinzugegeben.

5

Beispiel 3: Soluble Liquid Formulierung (SL) ohne Polymer

Zusammensetzung:

	Ammoniumsulfat, techn.	40 Gew.-%
	Arkopal® N 100 (Nonylphenoethoxylat mit 10 EO-Einheiten)	30 Gew.-%
10	Glyphosate IPA (aq. sol 62 Gew.-%)	30 Gew.-%

Beim Zusammenmischen der Komponenten erfolgte spontan eine Phasentrennung.

15 Beispiel 4: Soluble Liquid Formulierung (SL) mit Polymer

Zusammensetzung:

	Ammoniumsulfat, techn.	40 Gew.-%
	Arkopal® N 100 (Nonylphenoethoxylat mit 10 EO-Einheiten)	28 Gew.-%
	Glyphosate IPA (aq. sol 62 Gew.-%)	30 Gew.-%
20	Polymer 1 aus Bsp. 1	2 Gew.-%

Beim Zusammenmischen entstand eine homogene, klare Lösung, die auch über einen längeren Zeitraum hinweg stabil blieb.

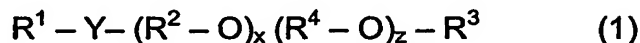
Patentansprüche:

1. Wässrige Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend
- i) mindestens ein Polymer, herstellbar durch radikalische Copolymerisation von
- 5 A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;
- B) einem oder mehreren Makromonomeren, enthaltend
- i) eine zur Polymerisation befähigte Endgruppe, die im Reaktionsmedium zumindest teilweise löslich ist,
- 10 ii) einen hydrophoben Teil, der Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest darstellt, und
- iii) gegebenenfalls einen hydrophilen Teil, der auf Polyalkylenoxiden basiert, und
- 15 C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,
- ii) mindestens ein Pestizid und
- iii) mindestens ein agrochemisches Salz.

20

2. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) handelt.

- 25 3. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren B) um solche gemäß Formel (1)



- 30 handelt, worin

R¹ für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Senecieryl- oder Crotonylrest;

R² und R⁴ unabhängig voneinander für (C₂-C₄)-Alkylen,

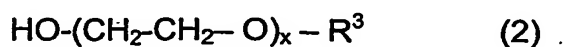
x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, bevorzugt mit x+z größer oder gleich 1;

Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und
 R³ für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₁₀₀)-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest, steht.

4. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 R¹ für einen Acryl- oder Methacryl-Rest;
 R² und R⁴ unabhängig voneinander für C₂-Alkylen oder C₃-Alkylen;
 10 x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt mit x + z größer oder gleich 1;
 R³ für einen aliphatischen (C₄-C₂₂)- Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt (C₁₀-C₂₂)-Alkyl- oder Alkenylrest; einen Phenylrest; einen (C₁-C₂₂)-Alkylphenylrest, bevorzugt (sec-Butyl)- oder (n-Butyl)-Alkylphenylrest;
 15 einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)phenylrest oder Tris(n-Butyl)phenylrest; oder einen Polystyrylphenylrest, bevorzugt Tristyrylphenylrest, stehen.

20 5. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Rest R³ um einen 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest oder 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest handelt.

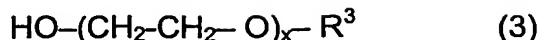
25 6. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von
 A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);
 30 B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (2)



worin x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und R^3 einen (C₁₀-C₂₂)-Alkylrest darstellen; und

- 5 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.
- 10 7. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren B) um Ester gebildet aus Acryl- oder Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der Gruppe der
- (C₁₀-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten;
- 15 C₁₁-Oxoalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten, (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 7 EO-Einheiten, (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 15 EO-Einheiten,
- 20 (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 20 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten, (C₁₈-C₂₂)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten, iso-(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten und/oder
- 25 C₂₂-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten handelt.
8. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von
- 30 A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);
- B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und

Verbindungen der Formel (3)



worin

- 5 x eine Zahl zwischen 0 und 50, bevorzugt 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und
- R^3 einen Poly((C_1 - C_{22})alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-phenylrest oder Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest, einen Tris(styryl)-phenylrest, bevorzugt 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und
- 10 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.
- 15
9. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den Polymeren 50,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis
- 20 94 Gew.-%, beträgt.
10. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den Polymeren 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis
- 25 20 Gew.-%, beträgt.
11. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere
- 30 bevorzugt 50 000 bis 1 500 000 g/mol, beträgt.
12. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere vernetzt sind.

13. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Copolymerisation um eine Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, handelt.
- 5 14. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die fertige Formulierung, 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, Polymere enthält.
- 10 15. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt, bezogen auf die fertige Formulierung, 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, beträgt.
- 15 16. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserlöslichkeit der Pestizide größer 800 g/l, bevorzugt größer 1000 g/l, ist.
- 20 17. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pestiziden um ionogene Pestizide handelt.
- 25 18. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pestiziden um Glyphosat, Sulphosat und/oder Glufosinat handelt.
- 30 19. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Pestiziden, bezogen auf die fertige Formulierung, 5 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, beträgt.
- 20 20. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den agrochemischen Salzen um anorganische Düngemittel, bevorzugt Ammoniumsalze und/oder Phosphate, handelt.

21. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an agrochemischen Salzen, bezogen auf die fertige Formulierung, 5 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 60 Gew.-%, beträgt.
- 5 22. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie frei ist von organischen Lösungsmitteln.
23. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um ein Soluble Liquid (SL) oder ein
- 10 Soluble Concentrate handelt.

Zusammenfassung

Hochkonzentrierte wässrige Pflanzenschutzformulierungen

- 5 Die Erfindung betrifft wässrige Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend wasserlösliche Pestizide, agrochemische Salze und Polymere auf Basis von Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und sogenannten Makromonomeren. Die Formulierungen zeigen eine hohe Löslichkeit der Pestizide und der agrochemischen Salze, sowie eine ausgezeichnete Lagerstabilität.
- 10 Der Zusatz der Polymere verbessert die Kompatibilität und Wasserlöslichkeit der Pestizide und agrochemischen Salze. Aussalzeffekte werden unterdrückt bzw. minimiert. Bevorzugt handelt es sich bei den Formulierungen um konzentrierte Formulierungen, bevorzugt Soluble Liquids (SL) und Soluble Concentrates.